

УДК 543.544.72

ХРОМАТОГРАФИЯ ПЕРЕМЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ

О.В. Жданев

Томский политехнический университет
Schlumberger Norge AS, г. Берген, Норвегия
E-mail: OZhdanev@slb.com

Впервые описана теория хроматографической системы с колонкой переменной геометрии и оптимальные профили распределения параметров хроматографической колонки. Результаты моделирования позволяют заключить, что данные изменения по своим эффектам соответствуют методам программирования температуры и потока, а также снимают некоторые из фундаментальных ограничений. Предложенные в работе профили колонок позволяют значительно повысить разрешающую способность хроматографической системы и сократить время анализа.

Ключевые слова:

Хроматография, переменная геометрия, оптимизация, дисперсия, моделирование.

Key words:

Chromatography, variable geometry, optimization, dispersion, modeling.

Введение

Хроматография является частью аналитической химии, занимающейся разделением сложных смесей газов и жидкостей с целью идентификации и/или количественной оценки компонентного состава. Классическая хроматография использует открытые капиллярные или набивные хроматографические колонки (ХК) фиксированной геометрии, в которых стационарная фаза (СФ) нанесена на стенки капиллярной колонки или на частицы, которыми наполнена колонка.

Традиционная хроматографическая сепарация осуществляется за счет различной скорости перемещения компонентов в ХК. Распределение компонентов между стационарной и подвижной фазами приводит к тому, что каждый элемент анализируемой смеси (максимум распределения концентрации) перемещается со своей уникальной скоростью, которая меньше скорости потока газа-носителя. Эта скорость определяется величиной коэффициента удержания и объемным соотношением стационарной и подвижной фаз. Разная скорость перемещения и позволяет осуществить разделение компонентов смеси.

Впервые ситуация неоднородного распределения параметров ХК описана в [1]. Данная работа получила новую жизнь после высказывания идеи о модуляции параметров ХК [2]. В представленной статье впервые описана теория хроматографической системы с колонкой переменной геометрии и оптимальные профили распределения параметров ХК. Результаты моделирования показывают, что данные изменения по своим эффектам соответствуют методам программирования температуры и потока, а также ведут к новым явлениям.

Описание модели

Расстояние, которое максимум полосы компонента проходит за конечный стремящийся к нулю интервал времени Δt , можно вычислить, зная скорость перемещения полосы по ХК и коэффициент удержания [3]:

$$\Delta L_i = \frac{v_i}{1 + k_i} \Delta t,$$

где k_i – коэффициент распределения, определяемый из коэффициента удержания как

$$k_i = \exp \left\{ \frac{A}{T_i} - B \right\} \frac{(R_{\text{column}_i} - d_{f_i})^2}{d_{f_i} (2R_{\text{column}_i} - d_{f_i})},$$

где A и B являются эффективными термодинамическими постоянными, уникальными для компонента смеси.

Скорость перемещения полосы компонента, изменение коэффициента удержания, наряду с эффектами размывания зон нелинейно зависят от положения зоны в ХК переменной геометрии и расчет данных параметров проводится для каждого конечного элемента колонки. Набор уравнений для оценки эффективности ХК представлен ниже:

$$v_i = \frac{v_0 \eta_{\text{He}_0} R_{\text{column}_i}^2}{p_i \eta_{\text{He}_i} R_{\text{column}_0}^2},$$

$$v_0 = \frac{R_{\text{column}}^2 p_{\text{out}}}{16 \eta_{\text{He}} (T, p) L_{\text{column}}} (\gamma^2 - 1).$$

Для оценки коррекции по давлению при необходимо рассчитать профиль давления по длине ХК, используя закон Д'Арси.

$$v = - \frac{Kp}{\eta} \frac{dp}{dx},$$

где Kp – проницаемость; η – вязкость газа; x – положение компонента в ХК. Учитывая инвариант $p(x) S(x) v(x)$, где $S(x)$ – площадь поперечного сечения:

$$p_i = \sqrt{\gamma^2 - \frac{F_x}{F_L} (\gamma^2 - 1)},$$

где $F_x = \int_0^x \frac{dx}{S(x)}$, $F_L = \int_0^{L_{\text{column}}} \frac{dx}{S(x)}$.

Для случая линейной зависимости радиуса ХК от длины профиль давления может быть описан следующим выражением:

$$P_i = \sqrt{\gamma^2 - \frac{R_f x_i}{L_{\text{column}} \left(R_0 + \frac{R_f - R_0}{L_{\text{column}}} x_i \right)}} (\gamma^2 - 1),$$

где γ — отношение входного и выходного давлений; η_{He} — вязкость гелия (таблицы NIST использованы для температурной зависимости вязкости гелия); p_{out} — давление на выходе колонки; T — температура ХК; индекс 0 соотносится с данными, вычисленными на входе в ХК; индекс i — соответствует данным, оцененным на i -интервале колонки.

Градиент давления существенно изменяется при переходе от традиционной формы ХК к колонкам переменной геометрии, рис. 1.

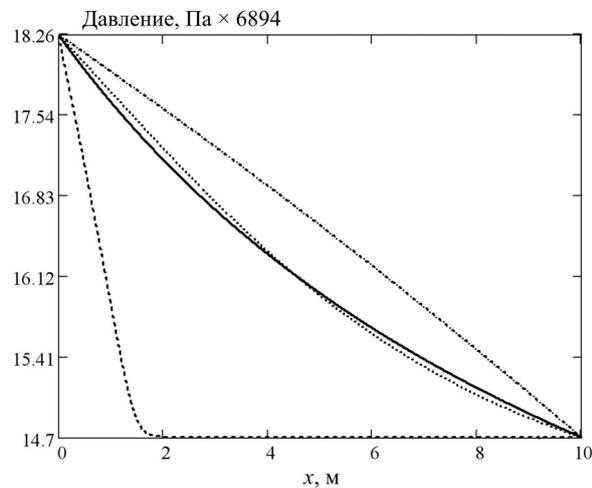


Рис. 1. Профиль давления по длине для ХК круглого сечения (сплошная линия соответствует ХК с линейным изменением радиуса по длине; точкам — ХК с квадратичным изменением радиуса по длине; штрихпунктирная кривая — ХК с кубическим изменением радиуса по длине; пунктирная линия — ХК, где изменение радиуса по длине описывается функцией x^0)

Пример профиля скорости перемещения полосы n - C_7 по длине ХК представлен на рис. 2.

Сумма конечных временных интервалов при достижении полосой компонента ХК определит общее время удержания.

Ширина хроматографического пика рассчитывалась с использованием уравнений массопереноса [4–7]:

$$\begin{cases} \frac{\partial N_m}{\partial t} + v_g \frac{\partial N_m}{\partial x} - D_m \frac{\partial^2 N_m}{\partial x^2} + k_f (KN_m - N_{st}) \Big|_{z=d_f} = 0, \\ \frac{\partial N_{st}}{\partial t} - D_{st} \frac{\partial^2 N_{st}}{\partial z^2} = 0, \end{cases}$$

где $N_{m, st}$ — концентрации в подвижной и неподвижной фазах; $D_{m, st}$ — коэффициенты диффузии; K — коэффициент удержания; v_g — средняя скорость газа носителя; k_f — коэффициент массопереноса через границу стационарной фазы.

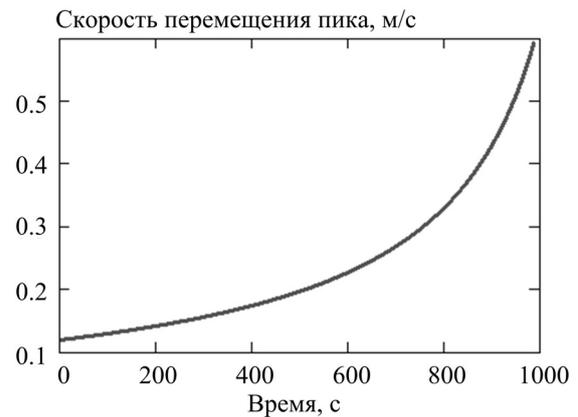


Рис. 2. Профиль скорости перемещения полосы n - C_7 (где индексом n обозначен линейный изомеризм компонента). Иллюстрация для случая постоянной температуры во время анализа. Радиус ХК на входе 90 мкм, радиус на выходе 180 мкм; толщина стационарной фазы по длине колонки постоянна и равна 2 мкм

Зная первый m_1 и второй m_2 моменты распределения концентрации компонента, можно вычислить дисперсию и вывести уравнение Ван-Деемтера, описывающее возрастание дисперсии пика на единице длины колонки:

$$H_i = \frac{L_{\text{column}} m_2}{m_1^2} = \frac{2D_{m_i} j_1}{v_i} + \frac{1 + 6k_i + 11k_i^2}{24(1 + k_i)^2} \frac{R_{\text{column}_i}^2}{D_{m_i}} v_i j_1 + \frac{2}{3} \frac{k_i}{(1 + k_i)^2} \frac{d_{f_i}^2}{D_{st_i}} v_i j_2,$$

где j_1 и j_2 — коэффициенты сжимаемости:

$$j_1 = \frac{9(\gamma^2 - 1)(\gamma^4 - 1)}{8(\gamma^3 - 1)^2}, \quad j_2 = \frac{3(\gamma^2 - 1)}{2(\gamma^3 - 1)}.$$

После вычисления значения H_i возможна оценка ширины пика:

$$\sigma_{\text{peak-Time}} = \sqrt{\frac{\sum_i H_i \Delta L_i}{v_{i_{\text{last}}}}} (1 + k_{i_{\text{last}}}).$$

Изменение радиуса ХК и толщины стационарной фазы по длине может быть в общем виде описано в виде функций:

$$R_{\text{column}} = f(x), \quad d_f = f(x),$$

где x — расстояние от начала ХК; R_{column} — радиус ХК; d_f — толщина стационарной фазы. В работе были исследованы различные профили ХК и изменения толщины стационарной фазы.

Обсуждение

Из результатов моделирования можно сделать вывод о том, что для улучшения разрешающей способности между компонентами (расчеты были сделаны для пар n - C_6/C_7 и n - C_{12}/C_{14}) толщина стационарной фазы должна уменьшаться по длине ХК, в то время как радиус увеличиваться. Изменения

толщины стационарной фазы и радиуса ХК не аддитивны и модель должна учитывать их совместное влияние на эффективность хроматографической системы.

Вычисления проведены для ХК со стационарной фазой из полидиметилсилоксана, длиной 10 м, начальным радиусом 90 мкм и радиусом выходного отверстия 180 мкм, начальной толщиной СФ 2 мкм и толщиной СФ в конце ХК 1 мкм. В случае учета программирования температуры рассматривался случай 1 К/с с начальными температурами 273, 373, 473 К. В первом варианте все параметры постоянны (температура, радиус, СФ); второй сценарий – программирование температуры; третий – изменение радиуса ХК, четвертый – одновременное изменение радиуса и СФ, пятый – одновременное изменение радиуса, СФ и температуры ХК.

Используя результаты моделирования, можно заключить, что изменение профиля колонки позволяет избежать необходимости программирования температуры. Модулирование профиля позволяет не только существенно повысить разрешающую способность хроматографической системы, но и сократить время анализа.

Оценка повышения эффективности работы хроматографической колонки при изменении профиля проводилась с использованием трех параметров: разрешения между пиками выделенных компонентов, сокращения времени анализа и разрешения за единицу времени (РзЕВ).

С точки зрения максимизации разрешающей способности ХК оптимальными профилями радиуса ХК и толщины СФ являются:

$$R_{\text{column}}(x) = R_{\text{column}0} + x^N \left(\frac{R_{\text{column} \text{ final}} - R_{\text{column} \text{ initial}}}{L_{\text{column}}^N} \right),$$

$$d_f(x) = d_{f0} + x^N \left(\frac{d_{f \text{ final}} - d_{f \text{ initial}}}{L_{\text{column}}^N} \right),$$

где возрастание степени N ведут к усилению положительного эффекта.

В тоже время с целью максимального сокращения времени эксперимента показатель степени должен иметь вид $1/N$, где N также возрастает для усиления эффекта.

Оптимальными, с точки зрения максимизации параметра РзЕВ оказались два сочетания профилей:

$$R_{\text{column}}(x) = R_{\text{column}0} + x^2 \left(\frac{R_{\text{column} \text{ final}} - R_{\text{column} \text{ initial}}}{L_{\text{column}}^2} \right);$$

$$d_f(x) = d_{f0} + x \left(\frac{d_{f \text{ final}} - d_{f \text{ initial}}}{L_{\text{column}}} \right),$$

$$R_{\text{column}}(x) = R_{\text{column}0} + \exp \left\{ \frac{x}{L_{\text{column}}} \ln \left(\frac{R_{\text{column} \text{ final}}}{R_{\text{column} \text{ initial}}} \right) \right\};$$

$$d_f(x) = d_{f0} + x \left(\frac{d_{f \text{ final}} - d_{f \text{ initial}}}{L_{\text{column}}} \right).$$

Данные численных экспериментов для пары $n\text{-C}_{12}/\text{C}_{14}$ позволяют заключить, что положительный эффект от перехода к колонкам с переменной геометрией более существенен для высокомолекулярных компонентов.

Для дальнейшего анализа выбраны ХК с линейным профилем изменения радиуса и толщины стационарной фазы, как наиболее легко реализуемые в практике.

Как и в случае традиционных ХК, для ХК переменной геометрии зависимость разрешения пиков от отношения давлений на входе и на выходе ХК имеет четко выраженный максимум. В то же время, параметр РзЕВ, при увеличении отношения давлений, выходит на уровень насыщения и дальнейшее повышение эффективности колонки по данному параметру становится невозможным.

Увеличение толщины СФ по длине ХК ведет к ухудшению большинства параметров системы: увеличивается время эксперимента, ширина пика и, соответственно, уменьшается хроматографическое разрешение. Незначительное улучшение параметра РзЕВ связано с увеличением времени удержания при выходе на постоянный уровень для исследуемой колонки в диапазоне 2...4 мкм.

Хроматографическое разрешение монотонно снижается при увеличении входного радиуса ХК и имеет широкий максимум при изменении выходного радиуса. Увеличение выходного радиуса дополнительно ведет к существенному сокращению времени анализа и ширины пика.

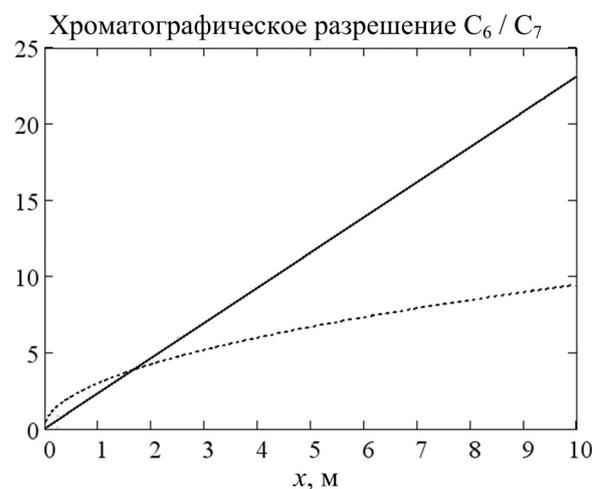


Рис. 3. Зависимость разрешения между компонентами $n\text{-C}_6/n\text{-C}_7$ от длины ХК в случае постоянного радиуса (пунктирная линия) и линейного изменения радиуса по длине ХК (сплошная линия)

Хорошо известно, что хроматографическое разрешение может быть улучшено за счет увеличения длины ХК $R \sim \sqrt{L_{\text{column}}}$, где R – разрешение между компонентами. Модулирование профиля ведет к изменению данной фундаментальной зависимости. Вторая производная функции $R=f(L_{\text{column}})$ по длине ХК становится положительной величиной и увеличивается при использовании более крутых профилей радиуса ХК и СФ. В конкретном примере линейного измене-

ния радиуса, рис. 3, видно, что функция практически линейна. Данный результат иллюстрирует возможность сокращения времени анализа при использовании ХК переменной геометрии при сохранении величины разрешения между компонентами.

Уширение полосы пика вне колонки

Во время разработки хроматографической системы должны учитываться такие нежелательные эффекты как уширение полосы пика вне ХК. Время ввода пробы в колонку и внеколоночная дисперсия связанная с наличием соединительных линий, отличных от нуля объема детектора и инжектора, являются одними из наиболее важных параметров, которые могут повлиять на эффективность хроматографической системы.

Использование разработанных математических моделей позволяет оценить влияние данных параметров для использования при разработке хроматографических систем, включая колонки переменной геометрии.

Как видно из представленного анализа (рис. 4), при использовании более короткой ХК необходимо добиваться сокращения времени ввода пробы в колонку по причине более сильного влияния внеколоночной дисперсии на работу хроматографической системы.

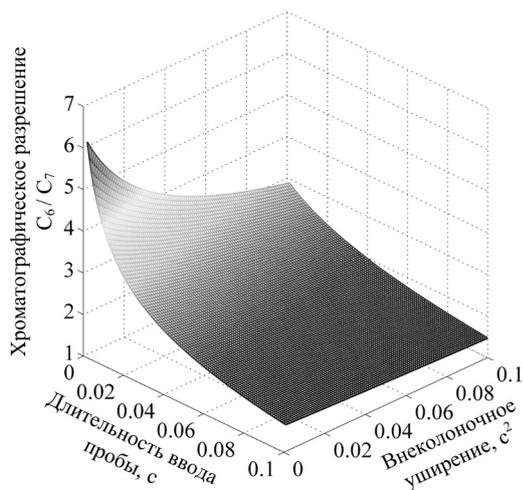


Рис. 4. Влияние конечного длительности ввода пробы и внеколоночной дисперсии [с²] на разрешение между парой $n-C_6/n-C_7$ в случае 1 м ХК с линейным профилем изменения ширины колонки (начальная ширина 90 мкм, конечная – 180 мкм)

Оптимизация колонки

Для оптимизации параметров ХК были разработаны программы на основе градиентного и симплекс метода скоростного спуска (используя [8, 9]). Выходным параметром данных программ является набор параметров хроматографической системы, включая ширину, высоту, длину ХК, толщина стационарной фазы, давление на входе и температурный режим колонки, для достижения максимального разрешения между парой целевых компонент.

При использовании симплекс метода скоростного спуска численная оценка производных не тре-

буется, что позволяет значительно сократить время оптимизационной процедуры [10]. Пример работы данного метода приведен на рис. 5.

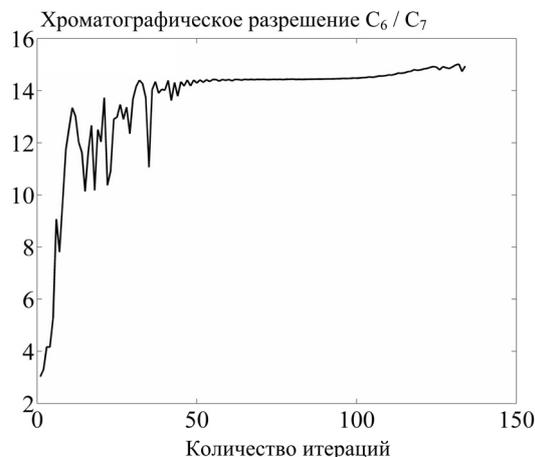


Рис. 5. Иллюстрация изменение разрешения между парой $n-C_6/n-C_7$ во время оптимизационных итераций при использовании симплекс метода скоростного спуска

Практическая реализация

Применение технологии микро-электро-механические систем позволяет притворить идею колонки переменной геометрии в жизнь. Возможны несколько подходов для изготовления ХК с изменением радиуса по длине. Наиболее простым является 2D изменение ширины колонки на пластине кремния на изоляторе. В случае ХК с прямоугольным сечением глубина травления будет оставаться постоянной. Модуляция ХК по ширине эквивалентно модуляции «эффективного» радиуса ХК и не требует дополнительных масок при изготовлении. При необходимости усиления модуляции изменение высоты канала может быть осуществлено изотропным травлением в пластине стекла или кремния.

Одним из возможных способов изменения свойств стационарной фазы (толщины и физико-химических свойств) является использование нанотрубок, выращенных непосредственно в ХК.

Заключение

Хроматография переменной геометрии открывает новые возможности для улучшения характеристик хроматографических систем, включая замену традиционной модуляции температурного режима. Представленные результаты впервые продемонстрировали потенциал нового типа хроматографии, который может найти широкое применение в том числе в нефтегазовой промышленности для оценки компонентного состава пластовых жидкостей в режиме реального времени.

Автор признателен компании Шлюмберже за возможность опубликовать результаты данной работы.

Работа отмечена премией 2011 г. Российского геологического общества и Федерального агентства по недропользованию МПР России за заслуги в области науки, техники и организации геологоразведочного производства в номинации «Внедрение инновационных технологий в проведение геологоразведочных работ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giddings J.C. Plate height of nonuniform chromatographic columns // *Analytical Chemistry*. – 1963. – V. 35. – № 3. – P. 353–356.
2. Differential Acceleration Chromatography: US Patent Appl. Number 2009139934, filed 12.03.2007, published 06.04.2009.
3. Snijder H., Janssen H., Cramers C. Optimization of temperature-programmed gas chromatographic separation // *Journal of Chromatography A*. – 1995. – V. 718. – P. 339–355.
4. Spangler G. Height equivalent to a theoretical plate theory for rectangular GC column // *Analytical Chemistry*. – 1998. – V. 70. – P. 4805–4816.
5. Giddings J.C., Seager S.L., Stucki L.R., Stewart G.H. Plate Height in gas chromatography // *Analytical Chemistry*. – 1960. – V. 32. – № 7. – P. 867–870.
6. Grushka Eli. Chromatographic Peak Shapes. Their Origin and Dependence on the Experimental Parameters // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1973. – V. 76. – № 18. – P. 2586–2593.
7. Golay M.J.E. Theory of chromatography in open and coated tubular columns with round and rectangular cross-section // *Gas Chromatography*. – London: Butterworths, 1958. – P. 36–55.
8. Nelder J.A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization // *Computer Journal*. – 1965. – V. 7. – P. 308–313.
9. Nocedal J., Wright S.J. Numerical optimization. – Springer, 1999. – 656 p.
10. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical recipes in C. The art of scientific computing. – Cambridge: University Press, 1992. – 994 p.

Поступила 06.09.2011 г.

УДК 543.544.72

ХРОМАТОГРАФИЯ ПЕРЕМЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ В СЛУЧАЕ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК

О.В. Жданеев

Томский политехнический университет
Schlumberger Norge AS, г. Берген, Норвегия
E-mail: OZhdaneev@slb.com

Описана теория хроматографической системы с прямоугольной колонкой переменной геометрии. Результаты моделирования позволяют заключить, что использование прямоугольного профиля колонки позволяет сохранить все основные преимущества модулирования геометрии хроматографической системы одновременно открывая путь к промышленному применению предложенной технологии.

Ключевые слова:

Хроматография, переменная геометрия, оптимизация, дисперсия, моделирование.

Key words:

Chromatography, variable geometry, optimization, dispersion, modeling.

Введение

Согласно принятой распоряжением Правительства РФ стратегии развития геологической отрасли до 2030 г. «стоящие перед геологической отраслью проблемы определяют необходимость разработки новых подходов, научных теорий, методов и технологий поисков и разведки». Компонентный анализ пластовых жидкостей в режиме реального времени позволяет оперативно принимать решения об изменении плана каротажных работ в соответствии с особенностями залежи, оценке запасов и оборудовании производственных площадей.

Работа посвящена разработке новых принципов и оборудования хроматографического анализа пластовых жидкостей.

Хроматография является частью аналитической химии, занимающейся разделением сложных смесей газов и жидкостей с целью идентификации и/или количественной оценки компонентного состава. Классическая хроматография использует открытые капиллярные или набивные хроматографические колонки (ХК) фиксированной геометрии,

в которых стационарная фаза (СФ) нанесена на стенки капиллярной колонки или на частицы, которыми наполнена колонка.

Традиционная хроматографическая сепарация осуществляется за счет различной скорости перемещения компонентов в ХК. Распределение компонентов между стационарной и подвижной фазами приводит к тому, что каждый элемент анализируемой смеси (максимум распределения концентрации) перемещается со своей уникальной скоростью, которая меньше скорости потока газа-носителя. Эта скорость определяется величиной коэффициента удержания и объемным соотношением стационарной и подвижной фаз. Разная скорость перемещения и позволяет осуществить разделение компонентов смеси.

В данной работе представлено развитие идей хроматографии переменной геометрии на случай [1] прямоугольных хроматографических колонок, которые более технологичны в изготовлении по сравнению с традиционными ХК круглого сечения.